ÜBER DIE EINWIRKUNG VON FÜNFFACH CHLOR- UND BROMPHOSPHOR AUF PHENOLE UND MERKAPTANE UND ÜBER ZYKLISCHE SCHWEFELHALTIGE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VORGELEGT VON

ALFRED GEYER

AUS STUTTGART.

STUTTGART.

J. B. METZLERSCHE BUCHDRUCKEREI.

1909.

Prodekan:
Prof. Dr. Osann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Allgemeiner Teil.

Schon lange weiß man, daß Phosphorpentachlorid nicht in so einfacher Weise auf Phenole einwirkt, wie auf Alkohole, Säuren und andere hydroxylhaltige Verbindungen, deren Hydroxylgruppen hierbei durch Chlor ersetzt werden, sondern daß die Reaktion komplizierter verläuft, als durch die Gleichung

$$R — OH + PCl_5 = R — Cl + POCl_3 + HCl$$

ausgedrückt wird. P. Mühlinghaus [1]) hat durch verschiedene Versuche mit Phenol und p-Kresol wahrscheinlich gemacht, daß Phenole mit Phosphorpentachlorid immer zunächst Phosphorigsäureesterdichloride der allgemeinen Formel $Cl_2P(OR)_3$ bilden, die dann erst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter weitgehender Zersetzung Halogenbenzol abspalten. Er hat ferner nachgewiesen, daß das aus Karbolsäure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid entstehende Triphenylphosphitdichlorid mit dem von Anschütz und Emery [2]) aus trockenem Chlor und Phosphorigsäuretriphenylester erhaltenen Chloradditionsprodukte $Cl_2P(OC_6H_5)_3$ identisch ist.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Autenrieth habe ich die von Mühlinghaus begonnenen Versuche weitergeführt. Es sollte untersucht werden, ob die durch die Gleichung

$$3\,R.OH + Cl_3PCl_2 = Cl_2P(OR)_3 + 3\,HCl$$

ausgedrückte Reaktion für einwertige Phenole allgemein gültig ist, ob also die Phosphorigsäureesterdichloride stets als die primären Produkte der Reaktion anzusehen sind, ferner ob

---

[1]) Dissertation Freiburg i. Br. 1908.

[2]) Annal. d. Chem. **253**, 120 (1889).

dieselben beim Erhitzen für sich Halogenbenol abspalten, endlich ob die folgende Reaktion derselben mit Anilin:

$$Cl_2 P(OR)_3 + 4 C_6 H_5 NH_2 = OP\begin{matrix}=(OR)_2\\-(NH C_6 H_5)\end{matrix} + \begin{matrix}2 C_6 H_5 NH_2 HCl\\C_6 H_5 NH R\end{matrix}$$

einer allgemeinen Anwendung fähig ist.

Ich habe meine Versuche auf die drei Kresole, auf β-Naphtol und auf Thymol ausgedehnt und gefunden, daß alle diese Phenole Phosphorigsäureesterdichloride bilden, wenn absolut trockenes, phosphoroxychloridfreies Phosphorpentachlorid[1]) (1 Mol.) auf drei Moleküle der ersteren zur Einwirkung kommt. Die meisten der von mir dargestellten Phosphitdichloride sind bei gewöhnlicher Temperatur gelblich gefärbte, dickliche Öle, die sehr schwer kristallisieren; nur das aus Thymol dargestellte Trithymylphosphitdichlorid $Cl_2 P(OC_{10} H_{13})_3$ konnte kristallinisch erhalten werden.

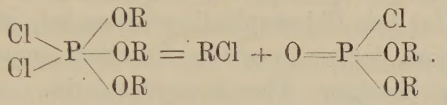
Mit Wasser zerfallen die Phosphitdichloride, wie dies Anschütz für das Triphenylphosphitdichlorid angegeben hat, außerordentlich leicht in die entsprechenden Phosphorsäureester und Chlorwasserstoff:

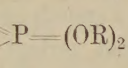
$$Cl_2 P(OR)_3 + H_2 O = OP(OR)_3 + 2 ClH .$$

Aus diesem Grunde muß bei ihrer Darstellung jede Spur von Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden. Im völlig trockenen Zustande können die Phosphitdichloride selbst längere Zeit (2—4 Stunden) auf 140—150° erhitzt werden, ohne wesentlich verändert zu werden. Erst bei 160—200° kommen sie ins lebhafte Sieden, indem sie, meist unter starker Entwicklung von Chlorwasserstoff, im Benzolkern chlorierte Kohlenwasserstoffe abspalten, welche hierbei überdestillieren. Die Zersetzung erfolgt nicht plötzlich, sondern ganz allmählich, so daß man von der Zersetzungstemperatur an noch 50—60° höher erhitzen muß, bis die Abspaltung des Halogenbenzols

[1]) Vgl. experiment. Teil.

beendigt ist. Die Zerlegung der Phosphitdichloride ist zweifelsohne eine weitgehende, die nicht etwa durch die folgende einfache Gleichung ausgedrückt werden kann:



Trotz sorgfältig ausgeführter, quantitativer Versuche, bei welchen jeweils die Menge an abgespaltenem Halogenbenzol genau bestimmt wurde, konnte eine Verbindung der allgemeinen Formel  niemals isoliert werden. Daß eine weitergehende Zersetzung der Phosphitdichloride, als durch die obige Formel ausgedrückt wird, stattfindet, geht ja auch schon daraus hervor, daß dieselbe von einer reichlichen Chlorwasserstoffentwicklung begleitet ist. Nach den Ergebnissen meiner quantitativen Versuche läßt sich bestimmt angeben, daß aus den Dichloriden beim Erhitzen auf jeden Fall nicht mehr als ein Molekül chlorierter Kohlenwasserstoff abgespalten wird. In der Regel hat die Menge an abgespaltenem Halogenbenzol sogar erheblich weniger betragen. Beispielsweise wurden aus dem mit 32,5 g m-Kresol bereiteten Phosphitdichlorid nur 7 g reines m-Chlortoluol erhalten, während unter der Annahme, daß ein Molekül Chlortoluol abgespalten wird, 12,6 g desselben hätten entstehen müssen, und das Phosphitdichlorid von 40 g β-Naphtol lieferte nur 8 g reines β-Chlornaphtalin statt 15 g unter Zugrundelegung der gleichen Annahme. Nach meinen Versuchen lassen sich zwei ältere, sich scheinbar widersprechende Angaben in der Literatur auf einfache Weise erklären. Schäffer[1]) hat beim Erhitzen von β-Naphtol mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und Eingießen des Reaktionsgemisches in wäßrige verdünnte Kalilauge ausschließlich Tri-β-Naphtylphosphat

[1]) Berichte d. chem. Ges. **2**, 90 (1869) und Annal. d. Chem. **152**, 290 (1869).

$O = P{\equiv}(OC_{10}H_7)_3$ erhalten, während Rimarenko[1]) aus dem gleichen Gemisch bei stärkerem Erhitzen, nämlich bei der Destillation über freiem Feuer, β-Chlornaphtalin hat isolieren können. Daß Schäffer kein Chlornaphtalin erhalten hat, ist wohl darauf zurückzuführen, daß er in seinem Reaktionsgemisch, vielleicht neben überschüssigem Phosphorpentachlorid, nur β-Trinaphtylphosphitdichlorid $Cl_2P(OC_{10}H_7)_3$ in Händen gehabt, und daß er die Zersetzungstemperatur des letzteren nicht erreicht hat. Durch Eingießen in Wasser oder wässrige Kalilauge wird das Dichlorid, wie mir ein Versuch gezeigt hat, in Chlorwasserstoff und β-Trinaphtylphosphat zerlegt. Gerade die Zersetzungstemperatur des Trinaphtylphosphitdichlorids liegt sehr hoch, bei 300—330°; von dieser Temperatur an geht dann β-Chlornaphtalin über. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß ich die von mir aus den oben erwähnten Phenolen (3 Mol.) und Phosphorpentachlorid (1 Mol.) dargestellten Reaktionsgemische, nachdem sie 2—3 Stunden unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd auf 140° erhitzt waren, untersucht habe, ob sie bereits fertig gebildetes Halogenbenzol enthielten. Zu dem Zweck wurden sie mit Wasser zerlegt, dann wurde mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug sorgfältig destilliert. In allen Fällen wurde entweder gar kein Halogenbenzol erhalten oder höchstens einige Tropfen, selbst wenn 20—30 g des betreffenden Phenols mit Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht wurden. Hieraus folgt, daß die Phosphitdichloride als die **primären Produkte** der angeführten Reaktion zu betrachten sind und daß die Halogenbenzole erst durch Zersetzung der letzteren entstehen. So ist auch die schon längst bekannte Tatsache zu erklären, daß die Ausbeute bei einer direkten Destillation eines Gemisches aus Phenol oder Naphtol und Phosphorpentachlorid meist so gering an entsprechendem Halogenderivat ist.

Im weiteren wurden die von mir dargestellten Phosphit-

[1]) Berichte d. chem. Ges. **9**, 663 (1876).

dichloride (1 Mol.) in Benzollösung mit Anilin (4 Mol.) in Reaktion gebracht. Stets erfolgte diese bereits in der Kälte im Sinne der oben aufgestellten Gleichung, und es konnten die prächtig kristallisierenden Monoanilinoderivate meist leicht gewonnen werden, z. B. aus dem Trithymylphosphitdichlorid das Monoanilinodithymylphosphat $OP(NHC_6H_5)(OC_{10}H_{13})_2$.

P. Mühlinghaus (Dissertation) hat bei Ausschluß von Feuchtigkeit Phenol sowie o-Kresol mit Phosphorpentabromid erhitzt, das Gemisch in Wasser gegossen und als Hauptprodukt der Reaktion Phosphorsäureester, aber keine Spur von Brombenzol oder Bromtoluol erhalten. Wenn dieser Befund richtig ist, so mußte als primäres Produkt der Reaktion jeweils ein Phosphorigsäureesterdibromid der Formel $Br_2P(OR)_3$ entstanden sein. Dies ist nun in der Tat der Fall, wie mir eingehende Versuche mit Phenol, p-Kresol und Thymol (je 3 Mol.) und Phosphorpentabromid (1 Mol.) gezeigt haben. Die entstehenden Phosphitdibromide sind vollkommene Analoga zu den Phosphitdichloriden; sie werden durch Wasser noch leichter zersetzt als die letzteren, geben mit Anilin ebenfalls Monoanilinoderivate und sind identisch mit den Dibromiden, welche gebildet werden, wenn man zwei Atome Brom an die entsprechenden Phosphorigsäureester anlagert. Auch beim Erhitzen unter Ausschluß von Feuchtigkeit verhalten sie sich wie die Dichloride: Nimmt man genau drei Moleküle des betreffenden Phenols auf ein Molekül trockenes Phosphorpentabromid, so wird selbst bei dreistündigem Erhitzen des Gemisches auf 150° nicht einmal eine Spur Brom- oder Bibrombenzol gebildet. Dies war bei einem Versuch der Fall, bei welchem 30 g Phenol in Reaktion gebracht wurden. Nach dem Eingießen des Gemisches in Wasser und Ausschütteln mit Äther konnten aus dem letzteren nicht einmal einige Tropfen Brombenzol abdestilliert werden. Erst von 180° an spalten die Dibromide bromierte Kohlenwasserstoffe ab. Die von Noak gemachte Angabe, daß das aus

Triphenylphosphit und Brom entstehende Dibromid bei 200° kein Brombenzol abspaltet, habe ich nicht bestätigen können. Bei einem Versuche mit 55 g von nach der Noakschen Vorschrift dargestelltem Triphenylphosphitdibromid $(C_6H_5O)_3PBr_2$ konnten durch Erhitzen 8 g reines Brombenzol und etwa 2 g reines Bibrombenzol abgespalten werden. Die Zersetzungstemperatur des Dibromids wurde bei 200—210° gefunden. Genau so verhielt sich das mit Hilfe von Phosphorpentabromid und Phenol erhaltene Dibromid.

Im Anschluß an die Versuche mit den Phenolen ließ ich Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid auch auf einige Merkaptane einwirken. In der Literatur finden sich über diese Reaktion keine genaueren Angaben vor. In einer älteren Arbeit von Vogt [1]) ist kurz angegeben, daß bei der Behandlung des Benzylsulfhydrats mit Phosphorpentachlorid neben verschiedenen anderen Produkten zweifach Schwefelbenzyl entstehe. Da in der Vogtschen Arbeit keine analytischen Belege vorliegen und auch nicht gesagt wird, ob das Sulfhydrat, welches für den Versuch verwandt wurde, auch frei von dem sich so leicht bildenden Disulfid war, kann der Angabe von Vogt keine Bedeutung beigelegt werden. Für meine Versuche mit fünffach Chlor- und Bromphosphor habe ich stets frisch destilliertes Merkaptan genommen, das in wäßriger Natronlauge klar löslich und somit frei von Disulfid war. Derartig reines Phenyl- und Benzylmerkaptan reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur geradezu explosionsartig mit den beiden Phosphorhalogenverbindungen. Ich ließ daher den Halogenphosphor auf das in einer Kältemischung von etwa — 15° abgekühlte Merkaptan einwirken, und zwar genau im Verhältnis von einem Molekül des ersteren auf zwei Moleküle des betreffenden Mercaptans. Auch unter diesen Bedingungen trat unter reichlicher Entwicklung von Halogenwasserstoff noch recht lebhafte Reaktion ein. Genau ausgeführte, quantitative Ver-

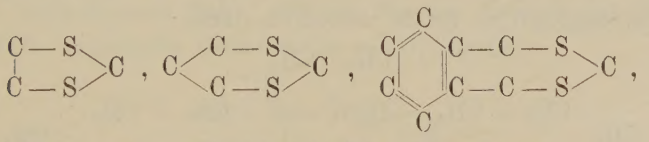
[1]) Annal. d. Chem. **119**, 142 (1861).

suche, bei welchen nach dem Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd aus dem Gewichtsverluste die Menge an entstandenem Halogenwasserstoff und außerdem diejenige an gebildetem Disulfid bestimmt wurden, zeigten, daß fünffach Chlor- und Bromphosphor mit Merkaptanen genau nach der untenstehenden Gleichung reagieren:

$$2\,C_6H_5SH + PCl_5 = \begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix} + PCl_3 + 2\,HCl\ .$$

Als Produkte der Reaktion entstehen also Phosphortrichlorid oder Phosphortribromid, Halogenwasserstoff und Disulfide. Es dürfte nur wenige organische Reaktionen geben, die bei solch niederen Temperaturen so leicht und quantitativ verlaufen wie die Reaktion zwischen den Phosphorhalogenverbindungen und einwertigen Merkaptanen. Irgend welche Nebenprodukte der Reaktion habe ich nicht auffinden können.

Endlich habe ich auch zweiwertige Merkaptane in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. W. Autenrieth hat seinerzeit in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern (K. Wolff, Hennings und Brüning) schwefelhaltige, zyklische Verbindungen, nämlich zyklische Merkaptale, Merkaptole und Disulfone, dargestellt, welchen die folgenden Ringsysteme zugrunde liegen:

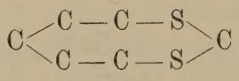


also fünf-, sechs- und siebengliedrige Ringsysteme.

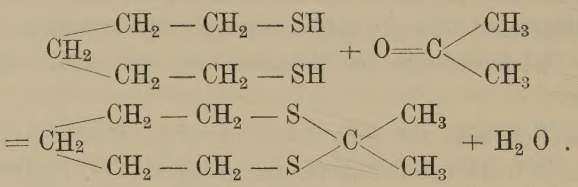
Mit Hilfe der eleganten, äußerst glatt verlaufenden Reaktion, die J. v. Braun [1]) vor kurzem aufgefunden hat, kann man leicht große Mengen von 1,5-Dibrompentan $Br-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ darstellen. Das letztere

[1]) Berichte d. chem. Ges. **36**, 3524; **37**, 3210; **38**, 2336.

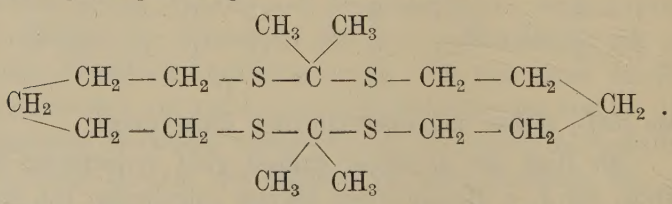
habe ich durch Umsetzung mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung in das 1,5-Pentamethylenmerkaptan $HS-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-SH$ übergeführt und dieses mit Aldehyden und Ketonen zu kondensieren versucht. Es mußten achtgliedrige, zyklische Verbindungen mit dem Ringsystem



entstehen. Trotz umfangreicher Versuche unter den verschiedenartigsten Bedingungen hat sich nur die Kondensation des Pentamethylenmerkaptans mit Aceton und mit Diäthylketon zu entsprechenden, prächtig kristallisierenden, zyklischen Merkaptolen nach der folgenden Gleichung verwirklichen lassen:

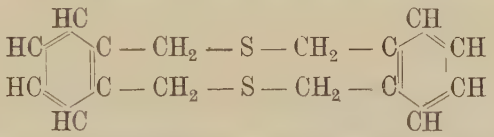


Verschiedene Molekularbestimmungen des wiederholt umkristallisierten Pentamethylenmerkaptols des Acetons, das als zyklisches 1,3-Dithio-2-dimethylhexamethylen zu bezeichnen wäre, haben stets die doppelte Molekularformel ergeben, so daß dieser Substanz die doppelte Formel mit einem sechzehngliedrigen Ringe zukommen dürfte:

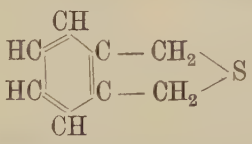


Die obige Bezeichnung für dieses Merkaptol ist daher zu ändern in Duplo-1,3-Dithio-2-dimethylhexamethylen. Auch dem Diäthylketonmerkaptol des Pentamethylenmerkaptans muß nach dem Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung

die Duploformel gegeben werden. Während die vom Aceton und Diäthylketon abgeleiteten zyklischen Merkaptole des Äthylen-, Trimethylen- und o-Xylylen-Sulfhydrats leicht bewegliche, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende, Flüssigkeiten bilden, sind die beiden von mir mit Hilfe der gleichen Methode dargestellten Merkaptole des 1,5-Pentamethylenmerkaptans gut kristallisierende Substanzen, deren Schmelzpunkt erheblich über 100° liegt. Wären die beiden in Frage kommenden Verbindungen monomolekular, so wären sie höchst wahrscheinlich Flüssigkeiten, denn sie enthalten ja in ihrem Ringsystem nur eine CH_2-Gruppe mehr als die entsprechenden o-Xylylenmerkaptole. Daß vielgliedrige, schwefelhaltige Ringsysteme verhältnismäßig leicht zustande kommen können, ist an der relativ leichten Entstehung des zehngliedrigen Duplo-o-Xylylensulfids von der Zusammensetzung



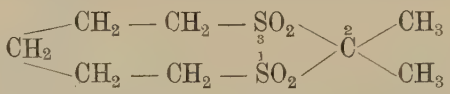
zu ersehen. Diese Substanz haben seinerzeit W. Autenrieth und R. Hennings[1]) bei der Darstellung des o-Xylylenmerkaptans aus o-Xylylenbromid und Kaliumsulfhydrat als Nebenprodukt zuerst erhalten. Die Duploverbindung kristallisiert in Nädelchen vom Schmelzpunkt 234°, während das von Leser[2]) und von Hjelt[3]) dargestellte monomere o-Xylylensulfid



ein farbloses, merkaptanähnlich riechendes Öl bildet. Auch bei der Darstellung des letzteren haben Autenrieth und

[1]) Berichte d. chem. Ges. **35**, 1388 (1902).
[2]) Berichte d. chem. Ges. **27**, 1824 (1994).
[3]) Berichte d. chem. Ges. **22**, 2904 (1889).

Brüning[1]) die Duploverbindung isolieren können und sowohl aus der letzteren ein schön kristallisierendes Disulfon (Schmelzpunkt 328°), als auch aus dem Leserschen o-Xylylensulfid ein ebenfalls prächtig kristallisierendes Monosulfon erhalten. Alle diese Tatsachen lassen erkennen, daß wenigstens ein zehngliedriges, schwefelhaltiges Ringsystem verhältnismäßig leicht entstehen kann. Durch Oxydation der beiden Kondensationsprodukte mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure erhält man die ebenfalls schön kristallisierenden zugehörigen Disulfone. Da eine Molekulargewichtsbestimmung der letzteren infolge der Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nicht ausgeführt werden konnte, will ich diesen Oxydationsprodukten vorläufig die monomolekulare Formel beilegen. Das aus dem Pentamethylenmerkaptol des Acetons dargestellte Disulfon hat dann die Formel:



und ist als das 2-Dimethylhexamethylen-1,3-Disulfon zu bezeichnen. Wie bereits oben erwähnt wurde, habe ich mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Acetophenon und Benzophenon keine faßbaren, kristallisierenden Kondensationsprodukte erhalten, wohl aber schmierige, nicht einheitlich zusammengesetzte Substanzen, auch wenn in absolut ätherischer Lösung und bei guter Kühlung gearbeitet wurde. Es scheint, daß die Grenze der Ringschlußbildung der zweiwertigen Merkaptane mit Aldehyden und Ketonen beim 1,5-Pentamethylenmerkaptan erreicht ist. Durch die Untersuchungen von J. v. Braun[2]) kann das 1,6-Hexamethylenchlorid $(CH_2)_6\,Cl_2$ verhältnismäßig leicht erhalten werden, und voraussichtlich wird sich aus dem letzteren das 1,6-Hexamethylenmerkaptan $HS-(CH_2)_6-SH$ darstellen lassen. Höchst wahrscheinlich

[1]) Berichte d. chem. Ges. **36**, 188 (1903).
[2]) Berichte d. chem. Ges. **38**, 2340—2348 (1905).

wird dieses keine Neigung mehr zum Ringschluß mit Aldehyden und Ketonen zeigen. Andrerseits wird sich das 1,4-Tetramethylenmerkaptan HS—$(CH_2)_4$—SH wohl gerade so verhalten, wie das o-Xylylensulfhydrat. Derartige Untersuchungen werden von anderer Seite ausgeführt werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit zerfällt in folgende drei Abteilungen:

I. Über die Einwirkung von fünffach Chlor- und Bromphosphor auf Phenole.

II. Über die Einwirkung von fünffach Chlor- und Bromphosphor auf Merkaptane.

III. Über 1,5-Pentamethylenmerkaptan und zyklische Merkaptole und Disulfone.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Für die nachfolgend beschriebenen Versuche zwischen fünffach Chlorphosphor und Phenolen wurde das Phosphorpentachlorid in einem Fraktionierkolben, der mit einer mit Chlorcalcium versehenen Vorlage luftdicht in Verbindung stand, im Ölbad drei Stunden auf 160—170° d. h. so lange erhitzt, bis keine Spur von stets anhaftendem Phosphoroxychlorid mehr überging. Ein derartiges, oxychloridfreies Phosphorpentachlorid raucht fast nicht mehr an trockener Luft. Das Phosphorpentabromid wurde durch längeres Liegen im Exsikkator so gut wie möglich ausgetrocknet. Bei diesen Versuchen ließ ich stets ein Molekül des in der angegebenen Weise getrockneten Pentachlorids oder Bromids auf drei Moleküle des reinsten, frisch destillierten Phenols einwirken. Um die äußerst lebhafte Reaktion zu verlangsamen, wurden die Phenole stets in Eis-Kochsalz-Kältemischung stark gekühlt; es konnten dann selbst größere Mengen Chlorid und Bromid auf einmal zugesetzt werden, ohne daß die Reaktion allzu stürmisch geworden wäre. Der Fraktionierkolben, in dem die Phenole sich befanden, war mit Thermometer und einer Zuleitungsröhre für Kohlendioxyd versehen; er stand in Verbindung mit einem zweiten Fraktionierkolben, der wiederum mit einer großen Chlorcalciumröhre verbunden war; durch diese konnten die entwickelten Gase entweichen. Bei gelindem Erwärmen und häufigem Umschütteln löste sich der Halogenphosphor im Phenole unter Entwicklung von Halogenwasserstoff auf. Zur Beseitigung des meist in großer Menge gelösten Halogenwasserstoffs wurde dann zwei bis drei Stunden auf 140—170° erhitzt und vollständig trockenes Kohlendioxyd durchgeleitet. Mit den so dargestellten Phosphitdichloriden und Dibromiden, meist dicken, öligen, an der Luft nur

schwach rauchenden Flüssigkeiten wurden zu ihrer näheren Charakterisierung in der Regel die folgenden Versuche angestellt:

1. wurde der Gewichtsverlust, der durch den entwichenen Halogenwasserstoff bedingt war, festgestellt,
2. das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und untersucht, ob bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids und Bromids auf das Phenol chlorierter oder bromierter Kohlenwasserstoff entstanden war,
3. die Zersetzungstemperatur bestimmt und die hierbei gebildeten Halogenbenzole abdestilliert,
4. nach folgendem Verfahren mit Anilin in Reaktion gebracht:

In einem trockenen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben vermischt man etwas mehr als die für vier Moleküle Anilin berechnete Menge mit dem vierfachen Volumen Benzol und läßt das ebenfalls mit Benzol vermischte Phosphitdichlorid (1 Mol.) oder Phosphitdibromid (1 Mol.) unter tüchtigem Umschütteln allmählich zufließen. Meist unter beträchtiger Erwärmung scheidet sich hierbei sofort reichlich halogenwasserstoffsaures Anilin aus. Ist alles Dichlorid oder Dibromid in die Anilinlösung eingetragen, so läßt man das Gemisch noch etwa eine halbe Stunde unter häufigem Umschütteln stehen, saugt dann das ausgeschiedene Anilinsalz ab, spült es mit Benzol aus und wägt es nach dem Trocknen, falls man das Gewicht desselben bestimmen will. Aus dem Filtrat destilliert man das Benzol ab, durchrührt den meist braungefärbten Rückstand zur Bindung von freiem Anilin mit verdünnter Salzsäure und schüttelt dann mit Äther aus. Der ätherischen Lösung wird nun mit Natronlauge etwa noch vorhandenes Phenol entzogen, dann wird sie abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle wiederholt umkristallisiert. In manchen Fällen mußte man den Rückstand aus der ätherischen Lösung erst mit wenig Alkohol unter häufigem Umrühren bei guter Eiskühlung stehen lassen, wobei

die schmierigen Verunreinigungen in Lösung gingen, während das betreffende Anilinderivat als sandiges Pulver sich ausschied, das zu seiner weiteren Reinigung noch umkristallisiert wurde.

Phenol und Phosphorpentachlorid.

Diesen Versuch hat bereits P. Mühlinghaus [1]) wiederholt ausgeführt und nachgewiesen, daß das aus drei Molekülen Phenol und einem Molekül Phosphorpentachlorid erhältliche Derivat mit dem von Anschütz aus dem Triphenylphosphit und Chlor dargestellten Additionsprodukt identisch ist. Ebenso hat Mühlinghaus die Reaktion des Phosphitdichlorids mit Anilin zuerst beschrieben. Es schien mir aber von Interesse zu sein, durch den Versuch festzustellen, ob bei der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Phenol bei obigem Molekularverhältnis und bei längerem Erhitzen des Gemischs auf eine bestimmte Temperatur bereits Monochlorbenzol entsteht, oder ob dieses erst beim Zersetzen des Triphenylphosphitdichlorids beim Erhitzen auf höhere Temperatur gebildet wird. Ich habe dazu ein Gemisch aus 28,2 g Phenol und 20,8 g Pentachlorid nach der beschriebenen Methode längere Zeit im Ölbad auf 150° erwärmt und hierbei eine Gewichtsabnahme von 11,5 g gefunden, während für drei Moleküle Chlorwasserstoff, die frei wurden, sich eine Menge von 10,9 g berechnet. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Ölbad zu fraktionieren versucht. Hierbei konnten nicht einmal einige Tropfen Chlorbenzol erhalten werden, obwohl eine recht beträchtliche Menge von Phosphorpentachlorid und Phenol in Reaktion gebracht worden war. Bei einem weiteren Versuche wurde die Zersetzungstemperatur des Dichlorids bestimmt. Das Dichlorid wurde wie vorher dargestellt, auf dem Ölbad so lange auf 150° erwärmt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war, dann langsam stärker erhitzt. Von 165° an (Thermometer in der

[1]) Dissertation Freiburg i. Br. 1908.

Flüssigkeit) kam das Dichlorid in lebhaftes Kochen; unter erneuter Chlorwasserstoffentwickelung destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die bei der nochmaligen Destillation, nach vorausgehendem Schütteln mit Natronlauge und Trocknen mit Calciumchlorid, 6 g reines Chlorbenzol vom Siedepunkt 133° lieferte. Auch das von Anschütz und Emery (l. c.) durch Anlagerung von Chlor an den Phosphorigsäurephenylester dargestellte Dichlorid verhält sich genau so, wie das mit Hilfe von Phosphorpentachlorid erhältliche Derivat. Von 165° an trat Zersetzung ein und Chlorbenzol destillierte über. Dies ist ein weiterer Beweis für die Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Phosphitdichloride. Die Ausbeute an Chlorbenzol betrug 2 g auf 10 g Triphenylphosphitdichlorid. Die beiden Versuche haben somit ergeben, daß das Chlorbenzol erst sekundär durch Zersetzung von primär gebildetem Triphenylphosphitdichlorid entsteht.

Bei der Einwirkung von Anilin auf das Triphenylphosphitdichlorid entsteht außer salzsaurem Anilin und Monoanilinodiphenylphosphat zweifelsohne Diphenylamin. Mühlinghaus hat das letztere durch die bekannte Probe mit Salpetersäure einigemal nachgewiesen, aber niemals in Substanz erhalten. Ich habe das fehlende Stück der Reaktion zu isolieren versucht und zu diesem Zweck eine größere Menge des Dichlorids mit überschüssigem Anilin in Reaktion gebracht. Nach dem Abfiltrieren des salzsauren Anilins wurde die Benzollösung der Destillation im Vakuum unterworfen. Es gingen bei gewöhnlichem Druck zwischen 175—215° geringe Mengen von Phenol und Anilin über. Im Vakuum erfolgte von 215° an eine regelmäßige Destillation bis 290°. Bei einer zweiten Destillation wurden die Bestandteile von 210—240° und 240—280° bei 18 mm Druck getrennt aufgefangen, in beiden Fraktionen konnte man Diphenylamin mit konzentrierter Schwefelsäure nachweisen; es gelang auch, dieses zu isolieren, sodaß schon eine Spur der Substanz die Salpetersäureprobe schön gab. Diphenylamin siedet

bei 302°, mußte also bei 20 mm Druck zwischen 210—230° übergehen.

o-Kresol und Phosphorpentachlorid.

Mühlinghaus hat durch Erwärmen eines Gemisches von o-Kresol und Phosphorpentachlorid, im Verhältnisse gleicher Moleküle, und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser ausschließlich den bei 31 mm Druck zwischen 273 bis 274° destillierenden Phosphorsäure-tri-o-kresylester erhalten. Dieser Ester mußte aus zuerst gebildetem Phosphitdichlorid entstanden sein. Um das letztere nachzuweisen, wurden 16,2 g o-Kresol (3 Mol.) mit 10,5 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) unter Eiskühlung zusammengebracht, das Gemisch tüchtig geschüttelt und allmählich bis auf 150° erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde es zwei Stunden lang gehalten und gleichzeitig trockenes Kohlendioxyd durchgeleitet. Der Gewichtsverlust betrug, entsprechend drei Molekülen Chlorwasserstoff, 5,5 g. Die Zersetzungstemperatur des o-Trikresylphosphitdichlorids liegt bei etwa 180°; aus obigem Gemisch wurden hierbei nur 2,5 g reines o-Chlortoluol vom Siedepunkt 155° erhalten.

Monoanilino-di-o-kresylphosphat.

$$OP(NHC_6H_5)(OC_6H_4CH_3 - o)_2 .$$

Bei einem Versuche wurden 18,5 g Tri-o-kresylphosphitdichlorid (1 Mol.) mit 20 g Anilin (etwas mehr als vier Moleküle) in Benzollösung in Reaktion gebracht und 9,95 g statt der berechneten 11,1 g salzsaures Anilin erhalten. Das nach dem wiederholt angegebenen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch abgeschiedene Anilinophosphat kristallisiert aus seiner Acetonlösung auf Zusatz von wenig Wasser in glänzenden, bei 126—127° schmelzenden Prismen. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwerer löslich in kaltem Alkohol.

Analyse.

0,1813 g Substanz ergab 0,0580 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Für $C_{20} H_{20} O_3 NP$

berechnet	gefunden
P = 8,78 %	P = 8,9 %.

m-Kresol und Phosphorpentachlorid.

Ein Gemisch aus 16,2 g m-Kresol (3 Mol.) und 10,4 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° 5,5 g an Gewicht, was mit der Theorie für einen durch drei Moleküle Chlorwasserstoff bedingten Verlust gut übereinstimmt. Die Zersetzungstemperatur des Tri-m-kresylphosphitdichlorids liegt ziemlich hoch; erst bei 210° (Thermometer in der Flüssigkeit) kommt es ins Sieden, zwischen 225—230° destilliert die Hauptmenge des m-Chlortoluols vom Siedepunkt 162° über. Die Ausbeute an reinem m-Chlortoluol betrug bei diesem Versuche 7 g.

Monoanilino-di-m-kresylphosphat.

$OP(NHC_6 H_5)(OC_6 H_4 CH_3 — m)_2$.

Das Tri-m-kresylphosphitdichlorid reagiert in Benzollösung mit Anilin (4 Mol.) bereits in der Kälte und geradeso leicht wie die bisher behandelten Phosphitdichloride. Man erhält in der wiederholt angegebenen Weise das durch großes Kristallisationsvermögen ausgezeichnete Anilid aus alkoholischer Lösung oder Acetonlösung auf Zusatz von wenig Wasser in derben, prismatischen, bei 82° schmelzenden Kristallen, die in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich sind.

Analyse.

0,1126 g Substanz ergab 0,0371 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Für $C_{20} H_{20} O_3 NP$

berechnet	gefunden
P = 8,78 %	P = 9,17 %.

Auf einem zweiten Wege wurde das Tri-m-kresylphosphitdichlorid erhalten, nämlich durch Anlagerung von Chlor an das von Michaelis und Kühne [1]) dargestellte Tri-m-kresylphosphit in absolut ätherischer Lösung bei guter Kühlung. Der Nachweis der Identität der beiden in Frage kommenden, auf verschiedene Weise erhaltenen Substanzen stützt sich auf die gleiche Zersetzungstemperatur, wobei in beiden Fällen m-Chlortoluol abdestilliert, auf die Zersetzung mit Wasser zu Tri-m-kresylphosphat und Chlorwasserstoff und endlich auf die Reaktion mit Anilin, mit welchem aus beiden Substanzen das bei 82° schmelzende Monoanilinoderivat entsteht.

p-Kresol und Phosphorpentachlorid.

Von dem aus p-Kresol (3 Mol.) und Phosphorpentachlorid (1 Mol.) erhältlichen Phosphitdichlorid wurde die Zersetzungstemperatur bei 200—210° ermittelt. Bei dieser Temperatur erfolgt unter starkem Aufschäumen eine lebhafte Zersetzung; aus dem Destillate läßt sich nach dem Schütteln mit Natronlauge und Trocknen mit Chlorcalcium eine verhältnismäßig geringe Menge von reinem, bei 162° destillierendem p-Chlortoluol gewinnen.

Analyse des p-Chlortoluols.

0,2187 g Substanz ergab 0,2561 g AgCl .

Für $C_7 H_7 Cl$

berechnet	gefunden
Cl = 28,13 %	Cl = 28,95 %.

β-Naphtol und Phosphorpentachlorid.

Ein Gemisch aus 20 g Naphtol (3 Mol.) und 10 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wurde unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd zwei Stunden lang allmählich bis auf 160° erhitzt; es wurde ein Gewichtsverlust von 6 g er-

[1]) Berichte d. chem. Ges. 31, 1052.

mittelt, was mit der Theorie für drei Moleküle Chlorwasserstoff gut übereinstimmt. Das entstandene Tri-β-naphtylphosphitdichlorid $Cl_2 P(OC_{10} H_7)_3\ \beta$ bildet eine dickliche, bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die selbst auf 300° erhitzt werden kann, ohne wesentlich zersetzt zu werden. Erst von 310° an kommt die vorher ruhig fließende Substanz ins lebhafte Sieden, indem β-Chlornaphtalin überdestilliert, das in der Vorlage alsbald erstarrt. Bei einem quantitativen Versuche wurden aus einem Gemisch von 40 g β-Naphtol und 20 g Phosphorpentachlorid 8 g reines β-Chlornaphtalin vom Schmelzpunkt 56° und dem Siedepunkt von 265° erhalten.

Monoanilino-di-β-naphtylphosphat.

$OP(NHC_6 H_5)(OC_{10} H_7 - \beta)_2$.

Wie alle bis jetzt untersuchten Phosphitdichloride gibt auch dasjenige des β-Naphtols mit Anilin ein schön kristallisierendes Derivat, nämlich das Monoanilino-di-β-naphtylphosphat $OP(NHC_6 H_5)(OC_{10} H_7)_2 - \beta$. Da das Tri-$\beta$-naphtylphosphitdichlorid in Benzol schwer löslich ist, arbeitet man in diesem Falle zweckmäßig in Chloroformlösung. Das aus dem Reaktionsgemisch in üblicher Weise isolierte Anilid kristallisiert aus heißem Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 193—195°. Es ist in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, sowie in heißem Alkohol schwerer löslich als die schon beschriebenen Anilide.

Analyse.

0,2299 g Substanz ergab 0,0580 g $Mg_2 P_2 O_7$.

0,3164 g Substanz lieferte 7,9 ccm Stickstoff bei 18° und 751 mm Druck.

Für $C_{26} H_{20} O_3 NP$

berechnet	gefunden
P = 7,3 %	P = 7,02 %
N = 3,3 %	N = 3,02 %.

Thymol und Phosphorpentachlorid.

Es wurden 30 g Thymol (3 Mol.) und 14 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in der üblichen Weise in einer Kältemischung zusammengebracht, dann wurde das Gemisch allmählich erwärmt, schließlich einige Stunden bis auf 160° und zwar unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd. Das bei dieser Temperatur noch flüssige Reaktionsgemisch erstarrte während des Erkaltens und lieferte beim Durschütteln mit trockenem Benzol Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 122°. Bei Ausschluß der Feuchtigkeit hält sich das Trithymylphosphitdichlorid $Cl_2 P\{(OC_6 H_3)(CH_3)(C_3 H_7)\}_3$ längere Zeit unzersetzt. Mit Wasser zersetzt es sich wie alle Phosphitdichloride unter Abscheidung von Trithymylphosphat außerordentlich leicht.

Analyse.

0,3562 g Substanz ergab 0,1845 g AgCl und
0,0716 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Für $C_{30} H_{39} O_3 Cl_2 P$

berechnet	gefunden
Cl = 12,9 %	Cl = 12,8 %
P = 5,64 %	P = 5,59 %.

Die Zersetzungstemperatur des Trithymylphosphitdichlorids liegt erheblich über 200°, beginnt bei etwa 215°, aber erst gegen 270° tritt lebhaftere Zersetzung ein, indem hierbei reines, bei 213° siedendes Chlorcymol überdestilliert.

Monoanilinodithymylphosphat.

$OP(NHC_6 H_5)(OC_{10} H_{13})_2$.

Trithymylphosphitdichlorid tritt mit Anilin nicht so leicht in Reaktion, wie die bisher behandelten Dichloride. Es wurden 35 g des Dichlorids, mit der doppelten Menge Benzol gemischt, und 25 g Anilin, in Benzol gelöst, zusammengebracht. Zur vollständigen Beendigung der nur langsam eintretenden Reaktion wurde die Mischung drei Stunden lang in die Schüttelmaschine gebracht. Die Benzollösung wurde vom abgeschiedenen

salzsauren Anilin getrennt, dann das Benzol abdestilliert. Der Rückstand mußte mit verdünnter Essigsäure behandelt werden (bei Anwendung von Salzsäure trat Zersetzung ein); man erhielt aus Alkohol wie auch aus Aceton und Wasser Kristalle vom Schmelzpunkt 122°. Es ist leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol.

Analyse.

0,1654 g Substanz ergab 0,0437 g $Mg_2 P_2 O_7$.

0,3082 g Substanz lieferte 8,9 ccm Stickstoff bei 19° und 728 mm Druck.

Für $C_{26} H_{32} O_3 NP$

berechnet	gefunden
P = 7,1 %	P = 7,3 %
N = 3,2 %	N = 3,23 %.

Phenol und Phosphorpentabromid.

28 g Phenol (3 Mol.) wurden in einer Kältemischung gekühlt und 43 g Phosphorpentabromid (1 Mol.) auf einmal zugegeben. In der Kälte erfolgte keine Einwirkung, jedoch schon bei + 2°. Es wurde dann langsam erwärmt; man erhielt bei etwa 40° eine homogene, dunkelrote, klare Flüssigkeit. Um den reichlich gelösten Bromwasserstoff zu vertreiben, wurde drei Stunden lang unter häufigem Umschütteln und Einleiten von trockenem Kohlendioxyd auf 150—160° erwärmt. Die Gewichtsabnahme bei diesem Versuche betrug 23,5 g, während drei Moleküle Bromwasserstoff einem Verluste von 24,3 g entsprechen. Man hatte also nahezu reines Triphenylphosphitdibromid vor sich, wie auch eine Brombestimmung ergab.

Analyse.

0,3253 g Substanz ergab 0,2387 g AgBr.

Für $C_{18} H_{15} PO_3 Br_2$

berechnet	gefunden
Br = 34,04 %	Br = 31,01 %.

Es ist mir nicht geglückt, das Triphenylphosphitdibromid in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Es wurde hierauf in viel Wasser gegossen, tüchtig geschüttelt und das gebildete Triphenylphosphat sowie etwa vorhandenes Brombenzol mit Äther ausgeschüttelt. Bei der darauffolgenden Destillation des Ätherauszuges zeigte sich, daß bei obigem Versuche keine Spur Brombenzol entstanden war, obgleich die große Menge von 28 g Phenol angewandt wurde.

Bei einem zweiten Versuche mit 32 g Phenol entwichen 27 g Bromwasserstoff, während für drei Moleküle 27,8 g berechnet waren. Hierauf wurde, mit dem Thermometer in der Flüssigkeit, auf höhere Temperatur erhitzt; es trat von 180° ab unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung Zersetzung ein; von 180—360° gingen Brombenzol, sowie wenig Bibrombenzol über. Das gesammelte Destillat wurde mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destilliert. Hierbei gingen 4,5 g reines, bei 156—158° siedendes Brombenzol über, während aus dem Destillationsrückstande durch Umkristallisieren aus Alkohol etwa 1 g Bibrombenzol vom Schmelzpunkt 87° erhalten wurde.

Analyse.

0,1716 g Substanz ergab 0,2053 g AgBr.

Für C_6H_5Br

berechnet	gefunden
Br = 50,83 %	Br = 50,91 %.

Monoanilinodiphenylphosphat.

$OP(NHC_6H_5)(OC_6H_5)_2$.

Mit Anilin reagiert Triphenylphosphitdibromid geradeso leicht, wie das Dichlorid. Bei einem Versuche mit 10,5 g Dibromid (1 Mol.) und 10 g Anilin (4 Mol.), beide mit Benzol gemischt, wurden in fast theoretischer Ausbeute 8 g bromwasserstoffsaures Anilin erhalten. Das Anilid, das im Benzol gelöst

war, wurde wie immer durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol in Kristallen vom Schmelzpunkt 128° rein erhalten.

Triphenylphosphit und Brom.

Zu 39 g Triphenylphosphit (1 Mol.), erhalten aus drei Molekülen Phenol und einem Molekül Phosphortrichlorid, ließ ich 20 g Brom (1 Mol.) langsam zutropfen. Es fand unter Wärmeentwicklung äußerst lebhafte Reaktion statt, so daß stark gekühlt werden mußte. Dadurch erstarrte der größte Teil und war im Wasserbad nicht mehr zum Schmelzen zu bringen. Beim Erhitzen im Graphitbad verhielt sich das Präparat bei 200° vollständig ruhig, bei 210° trat plötzlich lebhaftes Sieden ein, ein farbloses, leichtflüssiges Destillat ging über, und es fand lebhafte Bromwasserstoffentwicklung statt. Bei der anschließenden Destillation im Vakuum ging bei 20 mm Druck bis 120° ein noch flüssig bleibendes Destillat über, von 130° ab aber ein sich sofort kristallinisch abscheidendes Produkt. Der Siedepunkt des flüssigbleibenden Destillats lag bei 156,5° und die Ausbeute betrug 8 g. Nach dem Siedepunkt und dem Ergebnisse der Brombestimmung hat man somit Monobrombenzol erhalten. Das beim Erkalten kristallinisch werdende Destillat lieferte aus Alkohol Kristalle vom scharfen Schmelzpunkt 87°, die nach den Analysenergebnissen aus p-Dibrombenzol bestanden. Ausbeute 2 g. Man erhielt bei dieser Methode ein reineres Triphenylphosphitdibromid, daher auch bessere Ausbeute.

Analyse.

I. 0,2370 g Substanz ergab 0,2827 g Ag Br .

Für $C_6 H_5 Br$

berechnet	gefunden
Br = 50,83 %	Br = 50,76 %.

II. 0,1574 g Substanz ergab 0,2495 g Ag Br .

Für $C_6 H_4 Br_2$ — p

berechnet	gefunden
Br = 67,69 %	Br = 67,46 %.

Monoanilinodiphenylphosphat.

$OP(NHC_6H_5)(OC_6H_5)_2$.

Auch das aus Triphenylphosphit und Brom dargestellte Triphenylphosphitdibromid lieferte bei der Einwirkung auf Anilin das Anilinderivat vom Schmelzpunkt 128°; dieses war identisch mit dem Anilid, welches erhalten wurde sowohl aus Triphenylphosphitdichlorid — gewonnen aus Phenol + PCl_5 oder aus Triphenylphosphit + Chlor —, als auch aus Triphenylphosphitdibromid — gewonnen aus Phenol + PBr_5 — mit Hilfe von Anilin in Benzollösung. Das Gemenge der auf verschiedenem Wege erhaltenen Kristalle schmolz ebenfalls bei 128°.

Analyse.

0,1523 g Substanz ergab 0,0516 g $Mg_2P_2O_7$.

Für $C_{18}H_{16}O_3NP$

berechnet	gefunden
P = 9,54 %	P = 9,43 %.

p-Kresol und Phosphorpentabromid.

Ein Gemisch aus 50 g p-Kresol (3 Mol.) und 67 g Phosphorpentabromid (1 Mol.) lieferte beim Erhitzen bis auf 160° während drei Stunden einen durch verflüchtigten Bromwasserstoff bedingten Gewichtsverlust von 38 g, während drei Moleküle Bromwasserstoff 37,4 g entsprechen. Es war also ohne Zweifel das Tri-p-kresylphosphitdibromid $Br_2P(OC_6H_4CH_3-p)_3$ gebildet worden, wie auch eine Brombestimmung ergeben hat.

Analyse.

0,4578 g Substanz ergab 0,3004 g AgBr .

Für $C_{21}H_{21}O_3PBr_2$

berechnet	gefunden
Br = 31,25 %	Br = 28,00 %.

30 g des so erhaltenen Dibromids wurden in Wasser gegossen, tüchtig umgeschüttelt und das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Die darauffolgende Destillation zeigte, daß Brom-

toluol nicht entstanden war; das Dibromid hatte sich mit Wasser vollständig zu p-Trikresylphosphat umgesetzt. Die Zersetzungstemperatur des Dibromids liegt, wie ein weiterer Versuch gezeigt hat, bei etwa 210°. Von dieser Temperatur an ging eine farblose Flüssigkeit über, aus welcher reines p-Bromtoluol vom Siedepunkt 180° gewonnen wurde. Die Ausbeute an demselben war freilich sehr gering, denn sie betrug nur 2 g aus 35 g Dibromid.

Analyse.

0,3037 g Substanz ergab 0,3351 g Ag Br .

Für $C_7 H_7 Br$

berechnet	gefunden
Br = 46,66 %	Br = 46,95 %.

Monoanilino-di-p-kresylphosphat.

$OP(NHC_6 H_5)(OC_6 H_4 CH_3 — p)_2$.

15 g Tri-p-kresylphosphitdibromid (1 Mol.), mit Benzol vermischt, wurden langsam zu einer Lösung von 11 g Anilin (4 Mol.) in Benzol gegeben. Es trat sofort Reaktion ein; die Menge des abgeschiedenen bromwasserstoffsauren Anilins betrug 10 g, entsprechend zwei Molekülen HBr. Das Anilid wurde wie immer gereinigt, und man erhielt aus Alkohol sowie aus Aceton unter Zusatz von Wasser Kristalle vom Schmelzpunkt 129°. Es ist identisch mit dem Monoanilino-di-p-kresylphosphat $OP(NHC_6 H_5)(OC_7 H_7)_2$, welches aus dem Tri-p-kresylphosphitdichlorid mit Hilfe von Anilin erhalten wurde (s. oben), und zwar bleibt es sich gleich, ob man das Phosphitdichlorid durch Anlagerung von Chlor an Tri-p-kresylphosphit oder aus p-Kresol mit Hilfe von Phosphorpentachlorid darstellt. Das Gemisch der auf drei verschiedenen Wegen dargestellten Substanz zeigte auch hier den gleichen Schmelzpunkt von 129°, was als ein weiterer Beweis ihrer Identität angesehen werden kann.

II. Teil.

Die im folgenden beschriebenen Versuche zwischen fünffach Chlor- oder Bromphosphor und einem Merkaptan wurden in der Weise angestellt, daß das betreffende Merkaptan in einem mit einer trockenen Vorlage verbundenen Fraktionierkölbchen mittels Kältemischung erst gut gekühlt, dann mit der berechneten Menge zerriebenen fünffach Chlor- oder Bromphosphors versetzt wurde. Wie bei den entsprechenden Versuchen mit Phenolen wurde das Phosphorpentachlorid zuerst auf 160—170° längere Zeit erhitzt, um die etwa vorhandenen Spuren von Phosphoroxychlorid, die hierbei abdestillierten, zu beseitigen. Das Kölbchen, in welchem der Versuch ausgeführt wurde, ebenso die mit einem Chlorcalciumrohr versehene Vorlage (gleichfalls ein Fraktionierkölbchen) wurden, jedes für sich, vor dem Versuche gewogen. Bei dieser Versuchsanordnung konnte jederzeit die Menge des verflüchtigten Halogenwasserstoffes, wie auch die des aufgesammelten Destillates ermittelt werden.

Phenylmerkaptan und Phosphorpentachlorid.

Beide Stoffe reagieren äußerst lebhaft miteinander, und zwar schon bei niederen Temperaturen. 10 g frisch destilliertes Phenylmerkaptan (2 Mol.), das in wäßriger Alkalilauge klar löslich war und somit kein Phenyldisulfid enthielt, wurden in einer Kältemischung auf —15° abgekühlt, dann 10,2 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) zugefügt. Unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff ging das letztere allmählich beim Umschütteln in Lösung. Hierauf wurde im Wasserbade erwärmt und zur Vertreibung des gelösten Chlorwasserstoffs trockenes Kohlendioxyd durchgeleitet. Bei stärkerem Erhitzen ging eine farblose Flüssigkeit über, die durch den Siedepunkt von 77—78° und den Nachweis der mit Wasser gebildeten phosphorigen Säure als Phosphortrichlorid erkannt wurde. Bei diesem Versuche wurden 5,2 g reines Phosphortrichlorid, PCl_3,

erhalten, während nach der Theorie 6,6 g hätten entstehen sollen. Der im Fraktionierkölbchen gebliebene Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die beim Umkristallisieren aus Alkohol 9,7 g reines Phenyldisulfid vom Schmelzpunkt 60° lieferte, gegen 9,9 g nach der Theorie.

Benzylmerkaptan und Phosphorpentachlorid.

Auch Benzylmerkaptan tritt mit Phosphorpentachlorid schon bei — 15° bis — 10° leicht in Reaktion. Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie der vorhergehende ausgeführt. Aus 12,5 g Benzylmerkaptan (2 Mol.) und 10,5 g Phosphorpentachlorid wurden 5,6 g reines Phosphortrichlorid (Theorie 6,6 g) und 12 g reines, aus Alkohol umkristallisiertes Benzyldisulfid vom Schmelzpunkt 71° erhalten (Theorie 12,4 g).

Phenylmerkaptan und Phosphorpentabromid.

Phosphorpentabromid verhält sich gegen Merkaptane geradeso wie Phosphorpentachlorid. 5,5 g frisch destilliertes, disulfidfreies Merkaptan (2 Mol.) und 11 g Phosphorpentabromid (1 Mol.) wurden in einer Kältemischung unter möglichstem Abschluß von Feuchtigkeit zusammengebracht, wobei sofort eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung einsetzte. Hierauf wurde einige Zeit gelinde erwärmt und trockenes Kohlendioxyd durch die klare Lösung geleitet. Der Gewichtsverlust betrug 4 g, entsprechend zwei Molekülen Bromwasserstoff, die bei der Reaktion abgespalten wurden. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser schied sich eine ölige, bald fest werdende Masse ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 60° zeigte. In der vom Phenyldisulfid getrennten, wäßrigen Flüssigkeit konnte mit Quecksilberchlorid reichlich phosphorige Säure nachgewiesen werden.

Benzylmerkaptan und Phosphorpentabromid.

Ebenso lebhaft reagierte disulfidfreies Benzylmerkaptan schon bei — 15° mit fünffach Bromphosphor. Bei einem derartigen Versuche wurde aus 3 g Benzylmerkaptan (2 Mol.) und 5,5 g Phosphorpentabromid (1 Mol.) annähernd die von der Theorie geforderte Menge an Bromwasserstoff, nämlich 2 g, und an Benzyldisulfid vom Schmelzpunkt 71° erhalten. Im Filtrat wurde phosphorige Säure durch einen reichlichen Niederschlag mit Quecksilberchloridlösung nachgewiesen.

III. Teil.

Über Pentamethylenmerkaptan und mehrgliedrige zyklische Merkaptole.

Darstellung des 1,5-Dibrompentans.

Das als Ausgangsmaterial dienende 1,5-Dibrompentan wurde nach den von J. v. Braun [1]) gemachten Angaben dargestellt: Piperidin wird nach der Schotten-Baumannschen Methode [2]), also durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, in das schön kristallisierende Benzoylpiperidin übergeführt und dieses mit Phosphorpentabromid in Reaktion gebracht, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$CH_2\begin{cases}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{cases}N-COC_6H_5 + PBr_5$$

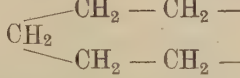
$$= CH_2\begin{cases}CH_2-CH_2-Br\\CH_2-CH_2-Br\end{cases} + POBr_3 + C_6H_5CN\ .$$

Zur Zersetzung des gebildeten Phosphoroxybromids und zur Verseifung des gleichzeitig entstandenen Benzonitrils wird das Reaktionsgemisch erst mit wenig Wasser versetzt, dann 8—10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Schüttelt man die Flüssig-

[1]) Berichte d. chem. Ges. **36**, 3524; **37**, 3210; **38**, 2336.
[2]) Berichte d. chem. Ges. **17**, 2544; **21**, 2238.

keit alsdann mit Äther aus, so gehen Dibrompentan sowie Benzoësäure in diesen über, und es kann dann die Säure der ätherischen Lösung mit Alkali entzogen werden. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das Dibrompentan zurück, das durch Destillation mit Wasserdampf, Reinigen und Fraktionieren im Vakuum rein erhalten wird. Das 1,5-Dibrompentan geht bei 14 mm Druck zwischen 103 bis 105 ° als eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit über, welche die von J. v. Braun angegebenen Eigenschaften zeigte.

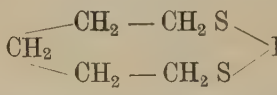
Darstellung des 1,5-Pentamethylenmerkaptans.



Eine ziemlich konzentrierte alkoholische Kalilauge, die in 100 ccm etwa 20 g Kaliumhydroxyd enthielt und deren Titer vor dem Versuche ermittelt war, wurde unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Zu der so erhaltenen Kaliumsulfhydratlösung (etwas mehr als zwei Molekülen entsprechend) fügt man unter Umschütteln das 1,5-Dibrompentan (1 Mol.) hinzu. In der Kälte tritt keine Reaktion ein, jedoch sofort bei schwachem Erwärmen, und zwar unter Abscheidung von Bromkalium. Das Reaktionsgemisch wird in etwa die dreifache Menge Wasser gegossen, wobei sich die größte Menge des Pentamethylenmerkaptans als ein gelblich gefärbtes Öl abscheidet. Nun wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung das Merkaptan mit wäßriger Natronlauge entzogen. Hierbei bleiben geringe Mengen von Dibrompentan, die sich der Reaktion entzogen haben, sowie sulfidartige Substanzen, die in Alkalilauge unlöslich sind, im Äther zurück. Aus der wäßrigen Natriummerkaptidlösung wird mit überschüssiger Salzsäure das Merkaptan freigemacht, dieses mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand liefert bei der Destillation im

Vakuum reines Pentamethylenmerkaptan, das bei 15 mm Druck fast ohne Zersetzung zwischen 108—109° und bei 27 mm Druck bei 123° übergeht. Die Ausbeute an Merkaptan ist befriedigend und hat 60 % der Theorie betragen. Es bildet eine wasserhelle, klare, farblose Flüssigkeit, die sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, sowie in Natronlauge leicht löst. Sein Geruch ist nicht so unangenehm wie derjenige der einwertigen Merkaptane.

Bleisalz des Pentamethylenmerkaptans.



Das Merkaptan wird in Alkohol gelöst und eine mit wenig Essigsäure versetzte Bleiacetatlösung zugesetzt; hierbei fällt das Bleimerkaptid als gelber Niederschlag aus, der mit essigsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wird. Das Bleimerkaptid bildet ein zitronengelbes, amorphes Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

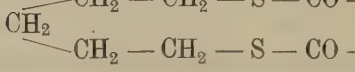
Analyse.

2,2486 g Substanz ergaben 0,2189 g $PbSO_4$.

Für $C_5 H_{10} S_2 Pb$

berechnet	gefunden
Pb = 60,7 %	Pb = 66,14 %.

Dibenzoësäure-Dithiopentamethylenester.



Pentamethylenmerkaptan läßt sich durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid mit fast quantitativer Ausbeute in ein schön kristallisierendes Dibenzoylderivat überführen. Dieses kristallisiert aus Alkohol in feinen, bei 45° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer, in heißem

Alkohol sowie in Äther, Aceton und Benzol leicht löslich sind. Auch von geschmolzenem Naphtalin wird das Benzoylderivat leicht gelöst, so daß das Molekulargewicht desselben in Naphtalinlösung bestimmt werden konnte.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,2204 g Substanz, gelöst in 10,0 Naphtalin, ergaben eine Schmelzpunkterniedrigung von 0,46°.

Für $C_{19}H_{20}S_2O_2$

berechnet	gefunden
Molek.Gew. = 344	Molek.Gew. = 333.

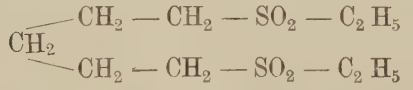
Analyse.

0,2369 g Substanz ergab 0,3080 g $BaSO_4$.

Für $C_{19}H_{20}S_2O_2$

berechnet	gefunden
S = 18,6 %	S = 17,9 %.

Pentamethylen-1,5-diäthyldisulfon.



Pentamethylenmerkaptan läßt sich in alkoholischer Lösung mit Hilfe von metallischem Natrium und Alkylhaloid in die entsprechenden Dithioalkyläther überführen. Zur Darstellung des Pentamethylendithiodiäthyläthers löst man Natrium (2 Atome) in absolutem Alkohol auf, fügt zu der Lösung erst das Pentamethylenmerkaptan (1 Mol.) und dann unter Umschütteln das Äthyljodid (2 Mol. in geringem Überschuß) hinzu. Schon in der Kälte tritt Reaktion ein, was an der Ausscheidung von Jodnatrium zu erkennen ist. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erhitzt man das Gemisch noch kurze Zeit unter Rückfluß, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt der Dithioäther als gelblich gefärbtes Öl zurück, das als solches

nicht weiter gereinigt, sondern durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in das zugehörige Disulfon übergeführt wurde. Dieses kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, bei 145° schmelzenden Blättchen, die in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln aber verhältnismäßig leicht löslich sind.

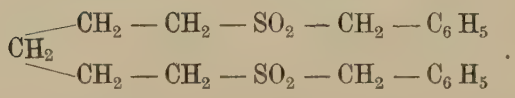
Analyse.

0,1845 g Substanz ergab 0,3364 g $BaSO_4$.

Für $C_9 H_{20} O_4 S_2$

berechnet	gefunden
S = 25,0 %	S = 25,05 %.

Pentamethylendibenzyldisulfon.



In der entsprechenden Weise wurde aus Pentamethylenmerkaptan, metallischem Natrium und Benzylchlorid sowie darauffolgende Oxydation des entstandenen flüssigen Pentamethylendithiodibenzylesters $(CH_2)_5 (SC_7 H_7)_2$ mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure das Pentamethylendibenzyldisulfon erhalten, das aus Alkohol und Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 162—163° kristallisiert.

Analyse.

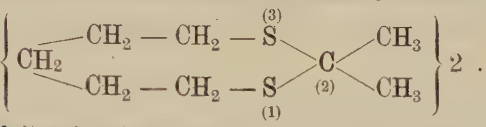
0,212 g Substanz ergab 0,2453 g $BaSO_4$.

Für $C_{19} H_{24} O_4 S_2$

berechnet	gefunden
S = 16,84 %	S = 15,90 %.

Geschlossene Pentamethylenmerkaptole und deren Sulfone.

Zyklisches Duplo-1,3-dithio-2-dimethylhexamethylen.



Man leitet in eine Lösung von 5 g Pentamethylenmerkaptan (1 Mol.), 2,5 g frisch destilliertem, reinstem Aceton (etwas mehr als die für ein Molekül berechnete Menge) und 5 g wasserfreiem Äther unter Eiskühlung 5 Minuten lang trockenes Chlorwasserstoffgas ein. Die ursprünglich klare Lösung trübt sich milchig durch Wasser, das sich ausscheidet. Nachdem der Äther und der gelöste Chlorwasserstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt sind, wird das Reaktionsprodukt mit nicht zu großen Mengen Alkohol wiederholt, etwa fünf- bis sechsmal, tüchtig ausgekocht, d. h. so lange, bis die abfiltrierten Auszüge beim Stehen in einer Kältemischung keine Kristalle mehr liefern. Die abfiltrierten Kristalle werden schließlich aus Aceton unter Zuhilfenahme von Tierkohle so lange umkristallisiert, bis sie scharf bei 117° schmelzen.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1522 g Substanz, gelöst in 10 g Naphtalin, ergaben eine Schmelzpunkterniedrigung von 1) 0,325°, 2) 0,335°.

Für $C_{16}H_{32}S_4$

berechnet	gefunden
Molek.Gew. = 352	Molek.Gew. = 1) 326
	2) 316.

Analyse.

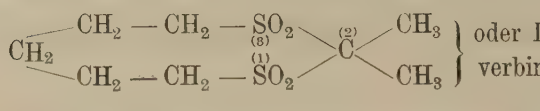
0,1427 g Substanz ergab 0,3754 g $BaSO_4$.

0,1166 g Substanz lieferte 0,2295 g CO_2 u. 0,1100 g H_2O.

Für $C_{16}H_{32}S_4$

berechnet	gefunden
S = 36,36 %	S = 36,23 %
C = 54,50 %	C = 53,7 %
H = 9,1 %	H = 10,4 %.

Zyklisches 2-Dimethylhexamethylen-1,3-disulfon.



oder Duplo-verbindung.

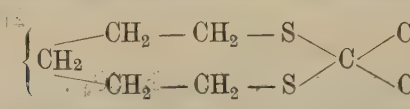
0,6 g des im vorhergehenden beschriebenen Merkaptols wurden erst in wenig Benzol gelöst, dann mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure, ersteres in geringem Überschuß angewandt, tüchtig geschüttelt. Der ausgeschiedene Niederschlag von Mangansuperoxyd, der auch das Disulfon enthielt, wurde abgesaugt, dann mit Aceton wiederholt ausgekocht. Der nach dem Abdestillieren der Acetonlösung bleibende Rückstand wurde nochmals in heißem Aceton gelöst, die Lösung einige Zeit mit Tierkohle gekocht und nach dem Abfiltrieren mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten schied sich dann das zyklische Disulfon in feinen Nädelchen aus, die sich bei 230° etwas verfärbten und bei 270° schmolzen. Sie sind schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Analyse.

0,0645 g Substanz ergab 0,1256 g $BaSO_4$.

Für $C_{16}H_{32}S_4O_8$ oder $C_8H_{16}S_2O_4$	
berechnet	gefunden
S = 26,66 %	S = 26,74 %.

Zyklisches Duplo-1,3-dithio-2-diäthylhexamethylen.



In der gleichen Weise wie die Kondensation mit Aceton wurde diejenige des Pentamethylenmerkaptans mit Diäthylketon ausgeführt. 5 g des Merkaptans (1 Mol.), 4 g Diäthylketon (1 Mol.) und 5 g absoluter Äther wurden gemischt, hierauf unter Eiskühlung etwa 5 Minuten trockenes

Chlorwasserstoffgas durchgeleitet. Äther und Salzsäuregas wurden durch Durchleiten von trockener Luft vertrieben und das Reaktionsprodukt wie beim vorhergehenden Versuche mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle erhielt man schließlich Nädelchen vom Schmelzpunkt 113°. Diese sind leicht löslich in Benzol, Petroläther, Aceton, löslich in Äther und heißem Alkohol.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1058 g Substanz, gelöst in 10 g Naphtalin, ergaben eine Schmelzpunkterniedrigung von 1) 0,17°, 2) 0,18°.

Für $C_{20}H_{40}S_4$

berechnet	gefunden
Molek.Gew. = 408	Molek.Gew. 1) = 433
	2) = 408.

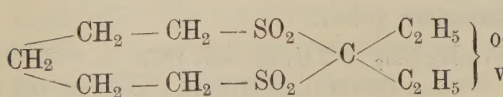
Analyse.

0,0986 g Substanz ergab 0,2284 g $BaSO_4$.
0,1390 g Substanz lieferte 0,3042 g CO_2 und
0,1265 g H_2O .

Für $C_{20}H_{40}S_4$

berechnet	gefunden
S = 31,37 %	S = 31,7 %
C = 58,82 %	C = 59,68 %
H = 9,8 %	H = 10,1 %.

Zyklisches 2-Diäthylhexamethylen-1,3-disulfon.



oder Duplo-verbindung.

0,4 g des im vorhergehenden beschriebenen Merkaptols wurden in derselben Weise oxydiert, wie das Dimethylketon-kondensationsprodukt. Die Oxydation vollzog sich schnell in der Kälte. Der Niederschlag von abgeschiedenem Braunstein wurde einigemal mit Alkohol ausgekocht und der nach dem

Abdestillieren des Alkohols verbliebene Rückstand aus Aceton umkristallisiert, wobei das Disulfon in Kristallen vom Schmelzpunkt 260° erhalten wurde.

Analyse.

0,0612 g Substanz ergab 0,0996 g $BaSO_4$.

Für $C_{10}H_{20}S_2O_4$ oder Duploverbindung

berechnet	gefunden
S = 23,88 %	S = 23,4 %.

Zusammenfassung.

1. Fünffach Chlorphosphor (1 Mol.) giebt mit einwertigen Phenolen (3 Mol.) nach Gleichung

$$\begin{matrix} Cl_2P \\ 3\,RO \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Cl_3 \\ H \end{matrix} = 3\,HCl + Cl_2P(OR)_3$$

zunächst Phosphorigsäureesterdichloride der allgemeinen Formel $Cl_2P(OR)_3$, die beim Erhitzen auf höhere Temperaturen Halogenbenzol abspalten, mit Wasser in Phosphorsäureester übergehen

$$\begin{matrix} Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} P(OR)_3 \\ O \end{matrix} = 2\,HCl + OP(OR)_3$$

und mit Anilin gut kristallisierende Monoanilinoderivate von Phosphorsäureestern geben:

$$Cl_2P(OR)_3 + 4\,C_6H_5NH_2 = 2\,C_6H_5NH_2\,HCl + OP(OR)_2(NHC_6H_5) + C_6H_5NH.R\ .$$

2. Fünffach Bromphosphor (1 Mol.) verhält sich gegen Phenole (3 Mol.) genau so, wie der fünffach chlorierte Phosphor. Die Phosphorigsäureesterdibromide, $Br_2P(OR)_3$, sind nach ihrem chemischen Verhalten Analoga zu den Phosphorigsäureesterdichloriden.

3. Fünffach Chlor- und Bromphosphor treten mit einwertigen Merkaptanen nach der Gleichung

$$2\,R.SH + PCl_5 = R.S{-}{-}S.R + 2\,HCl + PCl_3$$

in Reaktion. Als ausschließliche Produkte der Reaktion entstehen Phosphortrichlorid oder Phosphortribromid, Halogenwasserstoff und Disulfide.

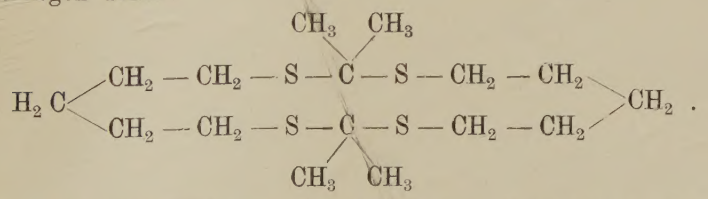
4. Das nach dem Verfahren von J. v. Braun aus dem Benzoylpiperidin leicht erhältliche 1,5-Dibrompentan, $Br(CH_2)_5 Br$, liefert mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat in guter Ausbeute das 1,5-Pentamethylenmerkaptan

$$HS.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.SH\ ,$$

von dem sich ein krystallisierendes Dibenzoylderivat

$$C_6H_5.CO.S.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.S.CO.C_6H_5$$

ableitet. Mit Aceton läßt sich das 1,5-Pentamethylenmerkaptan zu dem kristallisierenden Duplo-1,3-Dithio-2-dimethylhexamethylen kondensieren. Nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung muß dieser Verbindung die doppelte Molekularformel gegeben werden, so daß in ihr eine Substanz mit einem sechzehngliedrigen schwefelhaltigen Ringsystem vorliegen dürfte:



Auch mit Hilfe von Diäthylketon läßt sich ein entsprechendes zyklisches Pentamethylenmerkaptol darstellen.

Diese beiden Merkaptole liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure Disulfone bzw. Tetrasulfone.

Vorliegende Arbeit wurde in der medizinischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B. (Direktion: Professor Dr. H. Kiliani) auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. W. Autenrieth ausgeführt.

Ich nehme gerne die Gelegenheit wahr, auch an dieser Stelle Herrn Professor Autenrieth für seine stets bereitwillige Hilfe sowie für die vielfache Anregung, welche ich ihm verdanke, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.